

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/025746 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01L 51/00**

(72) Erfinder; und

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002929

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRABEC, Christoph** [AT/DE]; Eichenweg 8, 91054 Erlangen (DE). **SCHILINSKY, Pavel** [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 31, 28211 Bremen (DE). **WALDAUF, Christoph** [AT/DE]; Würzburger Ring 33, 91056 Erlangen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. September 2003 (03.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 41 205.7 5. September 2002 (05.09.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

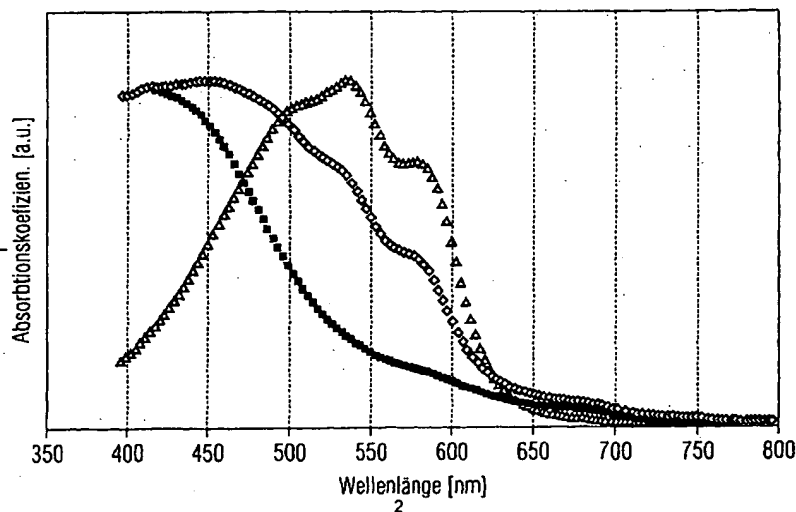
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR TREATING A PHOTOVOLTAIC ACTIVE LAYER AND ORGANIC PHOTOVOLTAIC ELEMENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG EINER PHOTOVOLTAISCH AKTIVEN SCHICHT UND PHOTOVOLTAISCHES ELEMENT AUF ORGANISCHER BASIS



- 3 ▲ Film aus reinem P3AT
- 4 ■ unbehandelter P3AT:PCBM Film
- 5 ◇ P3AT:PCBM Film nach Aussetzen an Chloroformdampf

(57) Abstract: The invention relates to an organic photovoltaic element, in particular a solar cell with a photovoltaic active layer, the absorption maximum of which may be displaced into the longer wavelength region and/or the layer efficiency may be increased.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein photovoltaisches Element auf organischer Basis, insbesondere eine Solarzelle mit einer photovoltaisch aktiven Schicht, deren Absorptionsmaximum in den längerwelligen Bereich verschoben und/oder die Effizienz der Schicht erhöht wird.

- 1... ABSORPTION COEFFICIENTS
- 2... WAVELENGTH
- 3... FILM MADE FROM PURE P3AT
- 4... UNTREATED P3AT:PCBM FILM
- 5... P3AT:PCBM FILM AFTER EXPOSURE TO CHLOROFORM VAPOUR

WO 2004/025746 A2



Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Verfahren zur Behandlung einer photovoltaisch aktiven Schicht und photovoltaisches Element auf organischer Basis

5

Die Erfindung betrifft ein photovoltaisches Element auf organischer Basis, insbesondere eine Solarzelle mit einer im blauen Bereich absorbierenden photovoltaisch aktiven Schicht.

10 Bekannt sind Solarzellen auf organischer Basis aus der US 5,331,183 von 1994 und durch zahlreiche Veröffentlichungen seitdem.

15 Insbesondere sind auch organische Solarzellen auf Polyalkylthiophenbasis (P3AT) bekannt. Ein typischer Zellaufbau dieses photovoltaischen Elements umfasst folgende Schichten: Eine Anode, beispielsweise aus ITO (Indium tin Oxide) darauf eine Lochleitschicht aus einem Copolymer wie einem Gemisch aus PEDOT mit PSS als Anion. Darauf liegt eine Schicht aus
20 P3AT:PCBM, (Poly-3-hexylthiophen im Gemisch mit PhenylC₆₁-ButoxyMethoxy) die die photovoltaisch aktive Schicht ist. Auf dieser befindet sich dann noch die Kathodenschicht, beispielsweise aus einem Metall wie Aluminium oder einer Ca/Ag-Legierung. Die einzelnen Schichten können jedoch abweichen,
25 insbesondere können sowohl die Elektroden als auch der Akzeptor (PCBM) aus anderem Material sein. Beispielsweise wurden Cyano substituierte PPVs (CN-PPVs) schon als Akzeptor verwendet, es sind jedoch beliebig viele Zusätze zu dem Polythiophen denkbar.

30

Es besteht der Bedarf, die Absorptionsmaxima der photovoltaisch aktiven Schicht in Längerwellige zu verschieben, weil unter anderem auch das Vermischen des Polythiophens mit dem Fulleren zu einer Blauverschiebung des Absorptionsmaximums
35 führt. Dadurch wird der Mismatch, also die Diskrepanz des Absorptionsmaximums zu der Hauptemission des Sonnenlichts größer.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, durch das das Absorptionsmaximum einer photovoltaisch aktiven Schicht in den längerwelligen Bereich verschoben und/oder eine Verbesserung der Effizienz (z. B. durch Erhöhung des Kurzschluss-Stroms) erreicht werden kann. Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren anzugeben, durch das das Absorptionsmaximum einer, ein Poly(alkyl)thiophen im Gemisch mit einem Fulleren enthaltenden, photovoltaisch aktiven Schicht ins Längerwellige verschoben werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung einer photovoltaisch aktiven Schicht mit einem Lösungsmittel und/oder durch Tempern, dadurch gekennzeichnet, dass die photovoltaisch aktive Schicht mit Lösungsmittelmolekülen in Berührung kommt und/oder erwärmt wird. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein photovoltaisches Element mit einer photovoltaisch aktiven Schicht, die ein Polyalkylthiophen im Gemisch enthält, das im tiefroten Bereich absorbiert.

Die photovoltaisch aktive Schicht ist bevorzugt ein Polyalkylthiophen, das im Gemisch mit einem Additiv wie einem Fulleren, insbesondere einem Methanofulleren vorliegt. Weitere möglich Additive anstatt des Fullerenes wären z. B. inorganische Nanoteilchen auf Basis CdTe (Cadmium-Tellur), CdS (Cadmium-Sulfid), Polymere mit einer hohen Elektronenaffinität wie z. B. Cyano-substituierte PPVs (CN-PPVs) oder kleine Moleküle mit einer hohen Elektronenaffinität, wie z. B. Tetra-Cyano-Quinon (TCNQ) oder Tetra Cyano-Anthracen-Quinon (TCAQ).

Nach einer Ausführungsform der Erfindung wird die photovoltaisch aktive Schicht einem Lösungsmitteldampf bei Raumtemperatur ausgesetzt. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass die photovoltaisch aktive Schicht über ein(em) Gefäß mit Lösungsmittel geführt (gehalten) wird und/oder dass Lösungs-

mitteldampf über die photovoltaisch aktive Schicht geleitet wird.

Nach einer Ausführungsform wird die photovoltaisch aktive
5 Schicht dem Lösungsmitteldampf nur sehr kurz, das heißt weniger als eine Minute oder beispielsweise nur im Sekunden oder Millisekundenbereich ausgesetzt.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung wird die photovoltaisch aktive Schicht bei einer Temperatur von zumindest 70°C
10 bevorzugt ca. 80°C oder höher getempert. Der Fortschritt der Temperung kann durch die Erhöhung des Kurzschluss-Stromes mitverfolgt werden. Andere Kombinationen aus Temperatur und Zeit sind vorstellbar, der Prozess gilt als abgeschlossen sobald sich die photovoltaischen Parameter nicht mehr weiter
15 verbessern. Die Temperung kann durch Einbringen der photovoltaisch aktiven Schicht in einen Trockenofen oder auf eine Hotplate oder ähnliches erfolgen. Gleichzeitig mit der Temperung kann auch die Behandlung mit Lösungsmittel erfolgen.

20 Als Lösungsmittel können beispielsweise aromatische Lösungsmittel wie Xylol, Toluol, oder ähnliches eingesetzt werden oder halogenhaltige Lösungsmittel wie Chloroform oder ähnliches. Die Wahl des geeigneten Lösungsmittel hängt vom Gemisch
25 des die photovoltaisch aktive Schicht bildenden Materials ab. Die Wirkung des Lösungsmittels besteht beispielsweise darin, dass das Lösungsmittel Xylol, Toluol, Butanon und/oder Chloroform und/oder ein weiteres Lösungsmittel oder ein beliebiges Gemisch dieser Lösungsmittel das Poly-alkyl-Thiophen zu-
30 mindest teilweise anlässt und/oder weich macht.

Die Herstellung der photovoltaisch aktiven Schicht erfolgt in herkömmlicher Weise, nach dem Stand der Technik wird beispielsweise aus einer P3AT (Poly-3-alkyl-Thiophen) /PCBM
35 (PhenylC₆₁Butoxymethoxy) Lösung ein lackgeschleudeter Film gebildet oder durch gängige Druckverfahren (Siebdruck, Flexodruck...) appliziert.

Im folgenden wird die Figur noch anhand dreier Graphiken, die Versuchsergebnisse wiedergeben, näher erläutert:

- 5 Figur 1 zeigt die Beobachtung der Auswirkung von Lösungsmitteldämpfen auf die Absorption von aus Chloroform lackgeschleuderten P3AT Filmen mit und ohne Fullerene auf Glas: Die Dreiecke zeigen einen reinen P3AT Film auf Glas, die vollen Quadrate einen P3AT/PCBM Film. Es ist deutlich zu beobachten, dass diesem Film der für das P3AT typische Absorptionsbeitrag im Wellenlängenbereich um 550 nm fehlt. Nachdem
10 der Film Chloroformdampf ausgesetzt wurde (offene Rauten), ändert sich sein Absorptionsverhalten und die für das P3AT typischen Absorptionscharakteristika sind wieder zu beobachten.
15

Figur 2: Änderung des Kurzschluss-Stromes I_{sc} (volle Quadrate) und der Effizienz (volle Kreise) mit der Temperatur, bei der die Schicht getempert wurde. Die Probe (Aufbau:
20 ITO/PEDOT/P3HT:PCBM/Ca/Ag) wurde jeweils 20 Minuten getempert, die elektrischen Charakteristika (I_{sc} und Effizienz) wurden jeweils bei Raumtemperatur unter Beleuchtung mit 70 mW/cm^2 Weißlicht von einer Xenonlampe gemessen. Man kann erkennen, dass ab einer Temperatur von $> 80^\circ \text{C}$ der Kurzschluss-Strom und dadurch auch die Effizienz zu steigen beginnt.
25

Figur 3: Strom/Spannungs (I/V) - Kennlinie von temperaturbehandelten Zellen, einmal vor (volle Kreise) und nach (volle Quadrate) der Behandlung mit Lösungsmitteldampf. Die Erhöhung des Kurzschluss-Stroms (I_{sc}) und der Effizienz spiegelt die Rotverschiebung des Absorptionsverhaltens (wie in Figur 1 dargestellt) der Zelle wieder.
30

35 Durch das Vermischen von P3ATs, im speziellen von Polyhexylthiophene mit Fullerenen wird das Absorptionsmaximum des P3ATs um mehr als 100 nm in den blauen Spektralbereich ver-

schoben. Dadurch wird der spektrale Mismatch der Solarzelle zum Sonnenspektrum größer. Die Erfindung löst folgende Probleme:

- 5 a.) Rückverschiebung der Absorption des P3AT/Fullerene Films in den roten Spektralbereich durch Lösungsmittelannealing und
 - b.) Erhöhung der Effizienz der Solarzelle durch Temperaturannealing.
-
- 10 Als „Annealing“ wird die Behandlung einer photovoltaisch aktiven Schicht im Rahmen dieser Erfindung zur Lösung der Aufgabe, also zur Rotverschiebung des Absorptionsmaximums der Schicht, bezeichnet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung einer photovoltaisch aktiven Schicht mit einem Lösungsmittel und/oder durch Tempern,
5 dadurch gekennzeichnet, dass die photovoltaisch aktive Schicht mit Lösungsmittelmolekülen in Berührung kommt und/oder erwärmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die photovoltaisch aktive Schicht ein Polyalkylthiophen ist, das im Gemisch
10 mit einem Additiv wie einem Fulleren, insbesondere einem Methanofulleren vorliegt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem die photovoltaisch aktive Schicht einem Lösungsmitteldampf
15 ausgesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die photovoltaisch aktive Schicht dem Lösungsmitteldampf bei Raumtemperatur
20 ausgesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die photovoltaisch aktive Schicht dem Lösungsmitteldampf nicht länger als eine Minute ausgesetzt wird.
25
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Lösungsmittel Xylol, Toluol, Butanon und/oder Chloroform und/oder ein weiteres Lösungsmittel und/oder ein beliebiges Gemisch dieser Lösungsmittel das Poly-alkyl-
30 Thiophen zumindest teilweise anlässt oder weich macht.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die photovoltaisch aktive Schicht bei einer Temperatur von zumindest 70 °C getempert wird.
35
8. Photovoltaisches Element mit einer photovoltaisch aktiven Schicht, die ein Polyalkylthiophen im Gemisch enthält,

7

wobei die photovoltaische Schicht ein Absorptionsmaximum
im tiefroten Bereich hat.

FIG 1

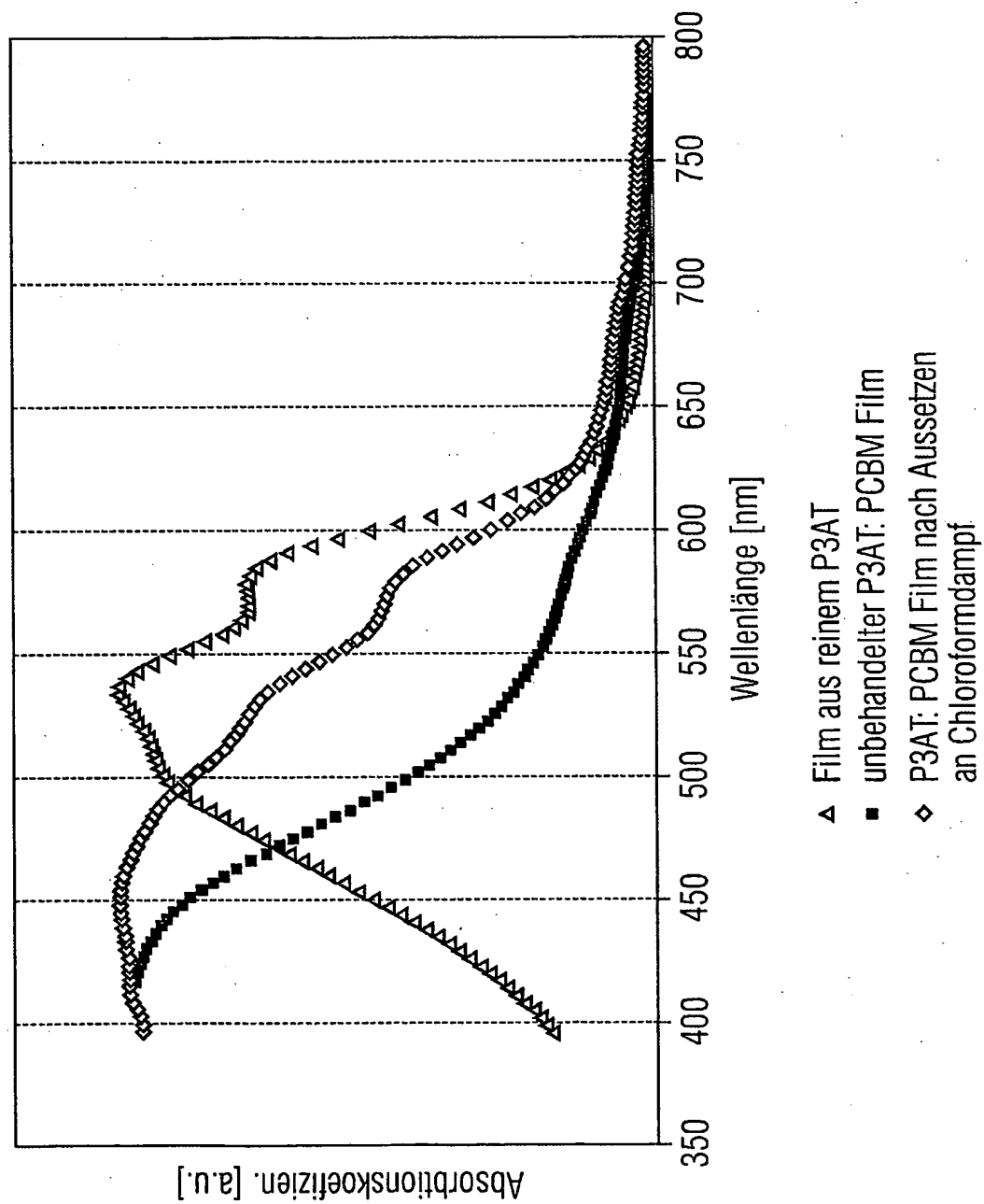


FIG 2

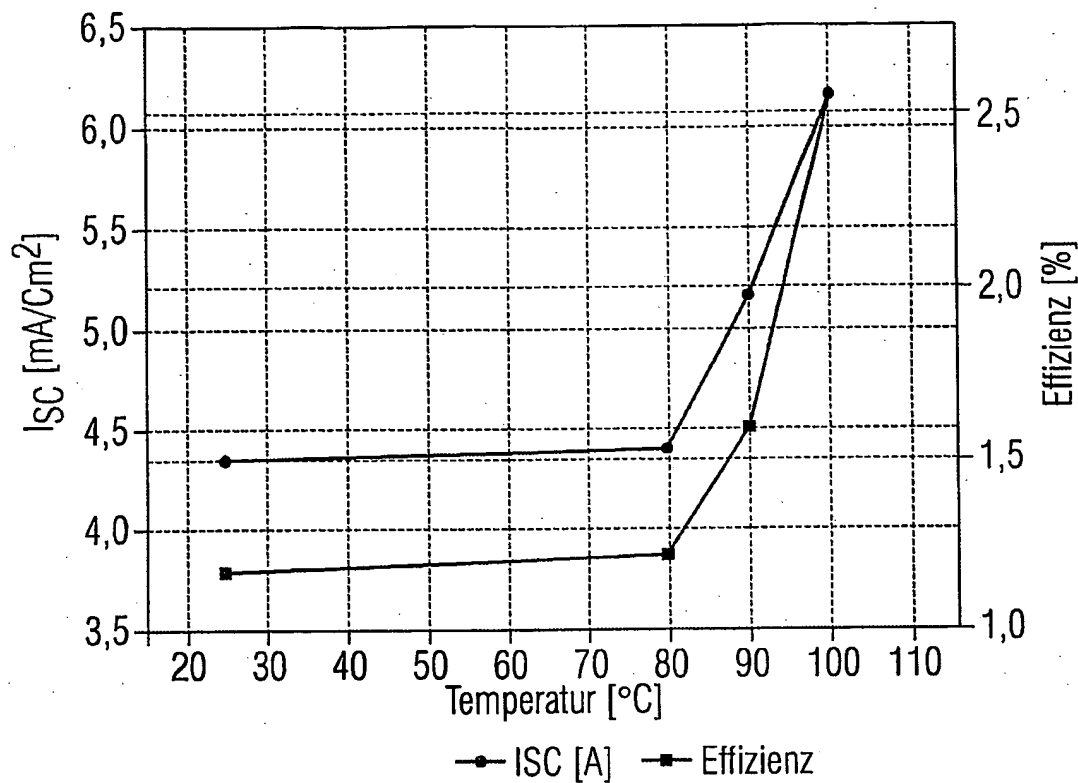


FIG 3

